

Magnesium Recycling – Entfernung von Nickel aus Magnesium-Aluminium-Legierungen

Stephanie Duwe

Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal

Stephanie.Duwe@tu-clausthal.de

Abstract

Magnesium-Recycling kann bisher nicht im industriellen Maßstab durchgeführt werden, da keine wirtschaftliche Methode existiert, die häufig auftretenden Verunreinigungen durch Nickel (aus Farben, Beschichtungen etc.) zuverlässig zu entfernen. Magnesiumlegierungen werden bereits bei sehr geringen Nickelgehalten stark negativ in ihrem Korrosionsverhalten beeinflusst. In dieser Arbeit wurde eine Reinigung von aluminiumhaltigen Magnesiumschmelzen über die Bildung hochschmelzender intermetallischer Al-Ni-Zr-Phasen durchgeführt, die in einem anschließenden Raffinationsprozess durch Sedimentation entfernt wurden. Es konnten so Nickelgehalte von 100 ppmw erreicht werden; das übrige Nickel wurde in den intermetallischen Phasen abgebunden. Des Weiteren wurden die Ni/Zr-Löslichkeitsisothermen der Magnesiumschmelzen im Gleichgewicht mit intermetallischen Phasen im System Mg-Al-Ni-Zr bei 720 °C für konstante Aluminium-Massenanteile von 3/6/9 und 12 % ermittelt. So wurde eine Möglichkeit gefunden, den Nickelgehalt in Magnesium-Aluminium-Legierungen durch den Einsatz von Aluminium und Zirkonium deutlich zu senken – ein Schritt in Richtung des wirtschaftlichen Magnesiumrecyclings wurde so vollbracht. Des Weiteren stellen die berechneten Löslichkeitsisothermen ein nützliches Werkzeug für die Recycling-Praxis dar.

1 Stand des Magnesiumrecyclings

Das Recycling von Magnesium ist heute noch eher unpopulär. Obwohl die Herstellung von Primärmagnesium aus Magnesit, Dolomit, Carnallit, Salzseewasser und auch Meerwasser aufwändig und teuer ist, existiert bisher kein Verfahren im industriellen Maßstab zum wirtschaftlichen Recycling des Magnesiums (Primär ca. 30-35 kWh/kg, Neuschrott umschmelzen ca. 1 kWh/kg) [1].

Theoretisch ließe sich Magnesium durch einfaches Einschmelzen und erneutes Gießen wieder in den Stoffkreislauf zurückführen; praktisch ist ein Entfernen der enthaltenen Verunreinigungen unumgänglich, da sich diese stark negativ auf die Korrosions- und zum Teil Festigkeitseigenschaften auswirken. Verunreinigungen werden durch Aluminiumlegierungen (z.B. mit Kupfer), Beschichtungen (Nickel in grünen und gelben Farbpigmenten [2]) und Stahl (Eisen) eingetragen. Lediglich sortenreine (Neu)Schrotte werden meist werksintern dem Gießprozess wieder zugeführt. Weitere Schrotte definierter Zusammensetzung werden in anderen metallproduzierenden Industriezweigen weiterverwertet. [1] Als Folge dieser Einschränkungen durch Verunreinigungen kann Magnesium nicht ohne weiteres wiederverwendet werden; so existieren heute kaum Magnesium-Sekundärlegierungen. [3-7]

Magnesium wird schon bei sehr geringen Nickelverunreinigungen stark negativ in seinem Korrosionsverhalten beeinflusst. Eine ausreichende Entfernung des Nickels kann bisher nur durch ein energie- und damit kostenintensives Destillieren erreicht werden (4-6 kWh/kg Magnesium). Folglich besteht an dieser Stelle ein hohes Potential für neue Methoden des Magnesiumrecyclings. In dieser Untersuchung wurde die Entfernung der Nickelverunreinigungen über die Bildung hochschmelzender intermetallischer Al-Ni-Zr-Phasen erreicht, die in einem anschließenden Raffinationsprozess durch Sedimentation entfernt wurden. Zu diesem Zweck wurden die Ni/Zr-Löslichkeitsisothermen im Gleichgewicht mit intermetallischen Phasen im System Mg-Al-Ni-Zr bei 720 °C für konstante Aluminium-Massenanteile von 3, 6, 9 und 12 % untersucht.

Es existieren bereits Untersuchungen zur Entfernung von Nickelverunreinigungen aus Magnesiumschmelzen durch die Beigabe von Zirkonium [u.a. 8-10]. Hier wurde jedoch nur ein minimaler Nickel-Massenanteil von 0,084 % erreicht. In der vorliegenden Untersuchung wurde durch die zusätzliche Anwesenheit von Aluminium eine weitergehende Nickelentfernung erreicht.

2 Herstellung und Reinigung mit Nickel verunreinigter Magnesium-Aluminium-Schmelzen

Zur Simulation eines verunreinigten Magnesiumschrottes wurde das Zusammenspiel von Magnesium, Aluminium und Nickel in Gegenwart von Zirkonium (zur Reinigung) betrachtet bzw. das sich einstellende Gleichgewicht ausgewertet. Für die Untersuchung des Gleichgewichts von Nickel und Zirkonium im System Magnesium-Aluminium (in der magnesiumreichen Ecke) sind Magnesiumschmelzen mit definierten Aluminiumgehalten hergestellt worden, die durch bestimmte Mengen Nickel ver-

unreinigt wurden. Diesen wurde weiterhin ein konstanter Anteil Zirkonium beigegeben.

2.1 Einsatzstoffe und Versuchsablauf

Reines Magnesium (~ 130 g, ECKA Granules Germany GmbH bzw. Magontec) wurde bei 720 °C in einem widerstandsbeheizten Ofen in Sinterkorundtiegeln unter SF₆-Schutzgasatmosphäre eingeschmolzen und dieser Schmelze dann Aluminium (Seeberger GmbH & Co. KG) in Massenanteilen von 3, 6, 9 bzw. 12 % zugegeben. Die Aluminiumgehalte orientierten sich an passenden technischen Legierungen. Bei den einzelnen Versuchen wurde Nickel (Alfa Aesar) in Massenanteilen von 0,001 bis 2,5 % als Verunreinigung hinzugefügt. Ein konstanter Massenanteil von 0,5 % Zirkonium (65Zr30Mg-Vorlegierung, Firma Hoesch) dient der anschließenden Entfernung der Nickelverunreinigungen.

Die Schmelze mit allen Komponenten wurde zur Verbesserung der Interaktion der Elemente untereinander für drei Stunden alle 10–15 Minuten gerührt. Anschließend wurde ein bariumhaltiges Raffinationssalz (Massenanteile 35 % MgCl₂, 10 % KCl, 40 % BaCl₂, 15 % MgF₂) eingerührt, was das Absetzverhalten der sich bildenden intermetallischen Phasen positiv beeinflusst. Es folgte eine vierstündige Raffinationszeit, in der die entstandenen Phasen aussedimentierten und mit dem Salz und Oxiden einen Schlamm am Tiegelboden bildeten.

Abschließend wurde eine Probe aus der Schmelze gezogen und der zurückbleibende Tiegelschlamm nach Abguss der Schmelze für eine metallographische Untersuchung entnommen.

Zur Beschreibung des sich in den Versuchen einstellenden Gleichgewichts diente die chemische Analyse (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) der Schmelzeproben und die optische Analyse (Auflichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskop) der mit der Schmelze im Gleichgewicht stehenden intermetallischen Phasen des Tiegelschlammes.

2.2 Nickel-Zirkonium-Gleichgewicht im Magnesium-Aluminium-System

Durch die Anwesenheit von Aluminium und Zirkonium in Magnesiumschmelzen wird die Löslichkeit von Nickel weiter gesenkt als es durch die alleinige Zugabe von Zirkonium möglich ist.

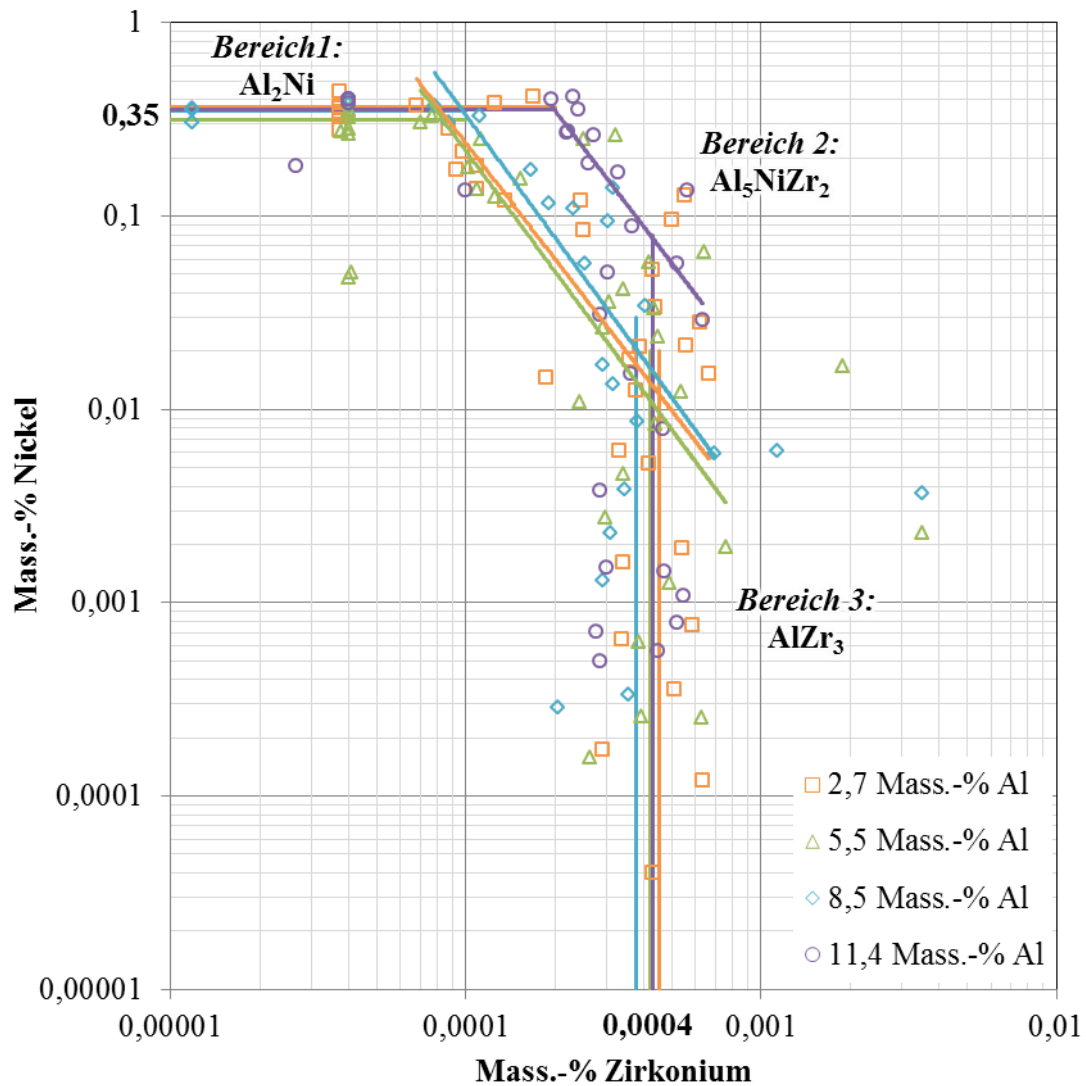


Abb. 1: Experimentell ermittelte Nickel- und Zirkonium-Gehalte in flüssigem Magnesium bei 720 °C für Aluminium-Massenanteile von 2,7/5,5/8,5/11,4 % mit den drei gekennzeichneten Löslichkeitsbereichen sowie den maximalen Nickel- und Zirkoniumlöslichkeiten und den zugehörigen metallographisch bestimmten intermetallischen Gleichgewichtsphasen

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Magnesiumschmelzen mit Nickel und Zirkonium zeigen, dass sich drei Löslichkeitsbereiche ausbilden, die jeweils mit einer intermetallischen Phase im Gleichgewicht stehen: Al_2Ni in Bereich 1, in dem der Nickelgehalt bei steigendem Zirkoniumgehalt bei einem konstanten Massenanteil von 0,35 % liegt; Al_5NiZr_2 in Bereich 2, in dem die Nickel und Zirkoniumgehalte voneinander abhängen und schließlich AlZr_3 in Bereich 3 mit konstantem Zirkonium-Massenanteil von 0,0004 % (4 ppmw) bei sinkenden Nickelgehalten. Diese Nickel-

Zirkonium-Gleichgewichte in flüssigem Magnesium bei 720 °C sind inklusive der drei Gleichgewichtsphasen in Abbildung 1 für vier untersuchte Aluminiumgehalte dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass in Bereich 1 bzw. 3 das System lediglich mit Magnesium und Aluminium verdünnt wird; sichtbar an dem sinkenden Zirkon- bzw. Nickelgehalt bei jeweils konstantem Gegenpart. Eine echte Nickelentfernung findet demnach nur in Bereich 2 durch die Verbindung mit Aluminium und Zirkonium zu Al_5NiZr_2 statt.

2.3 Metallographische Untersuchung der intermetallischen Phasen

Die aus den Experimenten gewonnen Proben der Tiegelschlämme wurden im Lichtmikroskop und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. In den einzelnen Versuchen der unterschiedlichen Löslichkeitsbereiche (vgl. Abb. 1) wurden für den jeweiligen Bereich bevorzugte intermetallische Phasen gefunden. Diese stehen im jeweiligen Bereich im Gleichgewicht mit der Magnesium-Aluminium-Schmelze dieser Zusammensetzung bei 720 °C.

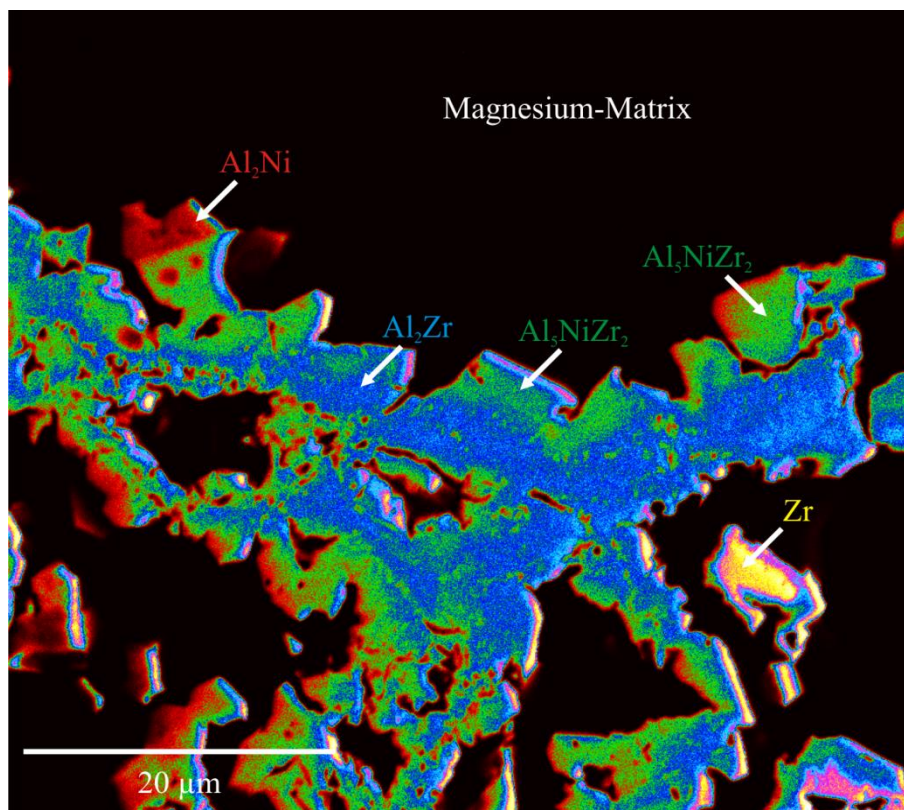


Abb. 2: Eingefärbte REM-Aufnahme intermetallischer Phasen im Tiegelschlamm einer Magnesium –Schmelze mit einem Massenanteil von 6 % Aluminium

In Abbildung 2 ist der Tiegelschlamm einer Schmelze mit einem Massenanteil von 6 % Aluminium abgebildet. Im Löslichkeitsdiagramm (Abb. 1) ist der entsprechende Datenpunkt im Übergang von Bereich 1 zu Bereich 2 angesiedelt. In diesem Schlamm treten zwei der drei im hier betrachteten System möglichen intermetallischen Phasen auf (Al_2Ni und Al_5NiZr_2).¹ Die Phase AlZr_3 existiert bei den hier vorliegenden hohen Aluminium- und Nickelgehalten nicht. Stattdessen tritt hier die aluminiumreichere Phase Al_2Zr auf.

Zusammenfassend konnte durch metallographische Untersuchungen belegt werden: Drei Phasen stehen im jeweiligen Bereich im Gleichgewicht mit der Magnesium-Aluminium-Schmelze bei 720 °C: Al_2Ni ($\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_3\text{Ni}_2$) bei den hohen Nickelgehalten in Bereich 1, Al_5NiZr_2 im Übergangsbereich 2 und AlZr_3 im zirkoniumreichen Bereich 3.

3 Beurteilung der Reinigung von Nickel-verunreinigten Magnesium-Aluminium-Legierungen durch Aluminium und Zirkonium

Durch den kombinierten Einsatz von Aluminium und Zirkonium können Nickelverunreinigungen durch die hochschmelzende intermetallische Phase Al_5NiZr_2 bis zu einem Massenanteil von 0,01 % (100 ppmw) zuverlässig aus Magnesium-Legierungen entfernt werden. Dies entspricht noch nicht der High-Purity-Qualität (10 ppmw Ni) von primären Magnesiumlegierungen. Allerdings zeigen die metallographischen Untersuchungen, dass das nicht ausgefällte Nickel in den in der Schmelze verbleibenden intermetallischen Phasen gebunden und so seine korrosionsfördernde Wirkung gehemmt wird.

Danksagung

Die Autorin bedankt sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des DFG-Projektes DI 492/10-2.

¹ Hierzu ist anzumerken, dass es sich bei der Phase Al_2Ni um eine sehr homogene Mischung aus Al_3Ni und Al_3Ni_2 handelt. Diese Phase existiert im Zweistoffsystem Al-Ni nicht [11], wird hier jedoch vereinfachend angenommen.

Literatur

- [1] Ditze A, Scharf C (2008) *Recycling of Magnesium*, 1. Aufl. Papierflieger Verl. Clausthal-Zellerfeld.
- [2] Westengen H (2006) *Recycling*. In: Friedrich H E, Mordike B L (Hrsg.) *Magnesium Technology*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 633–664.
- [3] Blawert C, Ditze A, et al. (2012) *Magnesiumlegierung* EP 1917374 B1.
- [4] Blawert C, Kainer K U, et al. (2009) *Duktile Magnesiumlegierung* EP 2116622 A1.
- [5] Kawabata H, Nishino N, et al. (2010) *Recycled magnesium alloy, process for producing the same, and magnesium alloy* WO2010146804 A1.
- [6] Tathgar H S, Bakke P, Engh T A (2000) *Impurities in Magnesium and Magnesium Based Alloys and their Removal*. In: Kainer K U (Hrsg.) *Magnesium Alloys and their Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 767–779.
- [7] Fechner D, Blawert C, et al. (2013) *Development of a Magnesium Secondary Alloy System for Mixed Magnesium Post-Consumer Scrap*. Mater Sci Eng.
- [8] Ditze A (2010) *DFG-Projekt (Di 492/10-1): Untersuchung thermodynamischer Grundlagen zum Verhalten von Nickel und Zirkon in Magnesiumlegierungen: Abschlussbericht*.
- [9] Ditze A, Scharf C (2012) *Removal Of Nickel From Magnesium Melts By Precipitation With Zirconium*. In: Poole W J, Kainer K U (Hrsg.) *9th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications: Conference Proceedings. Innovation and Progress Through Research and Technology*, Vancouver, Canada, S. 889–894.
- [10] Ditze A, Scharf C (2013) *Interaction between Nickel and Zirconium in Liquid Magnesium*. World of Metallurgy – Erzmetall 66: 168–174.
- [11] Semenova E L (2005) *Al-Mg-Ni (Aluminium - Magnesium - Nickel)*. In: Effenberg G, Ilyenko S (Hrsg.) *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Light Metal Systems. Part 3*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 150–156.